

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002105

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. C01B 31/08
H01G 9/058

(21)Application number : 2002-159693 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.2002 (72)Inventor : ISHIKAWA MASAJI
MORITA MASAYUKI
SUGO NOZOMI
IWASAKI HIDEJI

(54) ACTIVE CARBON SHEET, ITS MANUFACTURING METHOD, AND POLARIZABLE ELECTRODE AND ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active carbon sheet for an electrical double layer capacitor with a high capacitance, its manufacturing method, and a polarizable electrode and an electrical double layer capacitor.

SOLUTION: The problem is solved by using an active carbon sheet which is prepared by subjecting a sheet comprising active carbon obtained by carbonizing and activating a carbonaceous material to a low-temperature argon and/or nitrogen plasma treatment. The active carbon sheet is prepared by carbonizing and activating a carbonaceous material, forming the resultant active carbon into a sheet preferably by using a fluorine-containing binder, and subjecting thus obtained sheet to a low-temperature argon and/or nitrogen plasma treatment.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to an active carbon sheet, a manufacturing method for the same, a polarizable electrode, and an electric double layer capacitor. It is related with the sheet which consists of activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material in more detail at low-temperature argon and/or an active carbon sheet which carried out nitrogen plasma processing, a manufacturing method for the same, a polarizable electrode, and an electric double layer capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, the electric double layer capacitor attracts attention as a backup power supply and auxiliary power, and the development which paid its attention to the performance as an electrode of the electric double layer capacitor of activated carbon is made widely. Since the electric double layer capacitor which uses activated carbon as a polarizable electrode is excellent in electric capacity, demand is also growing rapidly with development of an electronics field. These days, in addition to the miniaturization of the conventional memory backup power supply etc., development of mass products which are used for auxiliary power, such as a motor, is also performed.

[0003]

Although the principle of the electric double layer capacitor was known for many years, after continuing till recent years, it actually began to be used as a device. The electric capacity of the electric double layer capacitor is mainly governed by electric double layer capacity per the surface area of a polarizable electrode, and unit area, resistance of an electrode, etc. in which an electric double layer is formed. In order to make electric capacity per unit volume high and

to make volume of an electric double layer capacitor small in respect of practical use, it is also important to raise the density of the electrode itself.

[0004]

As activated carbon for electrodes for electric double layer capacitors, conventionally, (1) the activated carbon (larger capacity capacitor art and material.) which carried out activation of a resin material, coconut husks, a pitch, the coal, etc. under acid conditions, such as a steam and gas The activated carbon (WO 91/No. 12203 gazette, JP,10-199767,A) etc. which carried out activation of the material applied by the CMC Co., Ltd. publication (1998) reference and (2) above (1) with the medicine which has strong acid-ized power, such as KOH, have been used.

[0005]

On the other hand, carry out plasma treatment of the activated carbon, enlarge specific surface area, and considering it as the polarizable electrode for electric double layer capacitors in which high electric capacity is shown is also known, For example, the method of carrying out plasma treatment is indicated by JP,9-22834,A under oxygen existence, and the method of carrying out ion plasma processing is indicated by JP,9-266143,A. And the method of carrying out thermal plasma processing is indicated by JP,2000-223121,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Since the improvement in the electric capacity of that to which the leakage current becomes small is not found by all in the above-mentioned method of carrying out plasma treatment, this invention persons, Furthermore the plasma treatment of activated carbon was considered, it found out that the activated carbon processed with the plasma containing a fluorine compound was effective, and patent application was previously carried out as the application for patent 2002-26272. Although this activated carbon was processed with the argon gas containing fluorine compounds, such as tetrafluoromethane, and high electric capacity is shown and being excelled also in high rate characteristics, fluorine-containing plasma treatment is complicated, and since expense also becomes high, still simpler operation is desired.

Therefore, the 1st purpose of this invention is to provide the manufacturing method which is excellent in the active carbon sheet and operativity which can give the polarizable electrode for electric double layer capacitors with high electric capacity. The 2nd purpose of this invention is the polarizable electrode which used such an active carbon sheet, and the 3rd purpose of this invention is to obtain the electric double layer capacitor which used such a polarizable electrode further.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly to achieve the above objects. That is, inventions of the 1st of this invention are low-temperature

argon and/or the active carbon sheet which carried out nitrogen plasma processing at a sheet which consists of activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material. An invention of the 2nd of this invention sheet-izes activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material using a fluoride content binder, and is a manufacturing method of low-temperature argon and/or an active carbon sheet which carries out nitrogen plasma processing. And an invention of the 3rd of this invention is the polarizable electrode which used such an active carbon sheet, and an invention of the 4th of this invention is the electric double layer capacitor which used such a polarizable electrode.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

As a carbonaceous material which is a raw material of the activated carbon used for this invention, What is necessary is for carbonization, activation, etc. to generate activated carbon and Wood, saw dust, [just] Vegetable systems, such as fruits husks, such as charcoal, coconut husks, and walnut husks, and a fruits seed, peat, Pitches, such as coal, such as brown coal, brown coal, bituminous coal, and anthracite, a petroleum pitch, and a coal pitch, Synthetic materials, such as natural materials, such as cellulosic fibers, such as mineral systems, such as tar, such as corks, coal tar, and petroleum tar, and petroleum bottoms, cotton, and rayon, phenol resin, polyvinyl alcohol, and polyacrylonitrile, etc. can be illustrated. as shape -- powder and a grain -- fibrous -- any may be sufficient.

[0009]

Although activated carbon is manufactured by processing carbonization, activation, etc. to a carbonaceous material, carbonization is performed by carrying out heating dry distillation of the carbonaceous material at 400 ** - about 600 **. As an aktivationsmethode, the gas activation by the drugs activation by zinc chloride, phosphoric acid, sulfuric acid, a calcium chloride, sodium hydroxide, a potassium hydrate, etc., a steam, carbon dioxide, oxygen gas, combustion gases, these mixed gas, etc. is adopted.

[0010]

Subsequently, activated carbon is sheet-sized. The method in particular of sheet-izing is not restricted, and a general method can be used for it. For example, it is producible by kneading activated carbon, a conducting material, and a binder, and using and extending pressing machines, such as a roll press. Although the thickness in particular of a sheet is not restricted, either, when using it for an electric double layer capacitor, in consideration of the impregnating ability of an electrolysis solution, etc., it is usually the range of 10 micrometers - 3 micrometers.

[0011]

It is a range which does not have on electric capacity in this invention, and it is also possible to

add and sheet-ize a conductive material to activated carbon. As an electrical conducting material used, conductive resin, such as poly aniline and polypyrrole, a hula fight, carbon black, Ketchen black, etc. can be used. Since conductivity may not function as may cause the fall of electric capacity and too not much small as the amount used if too not much large, usually -- taking into consideration 0.01 to 50 weight section, and economical efficiency to activated carbon 100 weight section -- 0.1 weight section - it is more preferably used in the range of 0.5 weight section - 20 weight sections 30 weight section.

[0012]

There is the feature of this invention in argon-plasma-processing or nitrogen plasma processing the obtained active carbon sheet (only henceforth plasma treatment). Argon plasma processing and nitrogen plasma processing may be used together. By carrying out plasma treatment concerning an active carbon sheet, electric capacity can be raised substantially. By carrying out plasma treatment, combustion and large oxidation of a carbon material can be prevented. As for the temperature which carries out plasma treatment, it is preferred to carry out at low temperature (50 ** - 300 **) in respect of prevention of the weight loss by the high temperature combustion of a carbon material.

[0013]

It molds into a sheet using a fluoride content binder, and the operation of activated carbon is simple and is more preferred than argon and/or the method of carrying out fluorine-containing compound plasma treatment if nitrogen plasma processing is carried out. As a fluoride content binder, especially if fluoride is contained, it is not restricted, and polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, etc. can be illustrated, for example. Since the effect by plasma treatment may fall when too not much small [as amount of / in the case used of sheet-izing /, when too not much large, there is a tendency for resistance of an active carbon sheet to increase, and], it is preferred to consider it as 0.01 to 50 weight section to activated carbon 100 weight section. It is more preferred to consider it as 0.1 to 30 weight section in consideration of the effect as a binder and economical efficiency, and it is still more preferred to consider it as 0.5 to 20 weight section.

[0014]

Plasma treatment is usually more preferably carried out in the range of 0.00005 - 1Torr 0.00002 to 1 Torr in consideration of the range of 0.00001 - 1Torr, the generating efficiency of plasma, etc. As for low-temperature argon and/or nitrogen plasma gas, it is preferred for it to be supplied by a part for 1-1000-ml/, and to carry out by a part for 1-100-ml/from a viewpoint of operativity. Any of pulse power and a continuation power supply may be used for the use power supply in plasma treatment. In this case, in the case of pulse power, generally, about 5-15 kW 1-50-kW is preferably preferred for an output. In the case of a continuation power supply, generally, 10-500 W about 20-200W is preferably preferred.

[0015]

In this invention, plasma treatment can be performed using a publicly known plasma treatment apparatus. Drawing 1 is a schematic diagram showing the typical mode of the plasma treatment apparatus (plasma CVD device) which can be conveniently used in this invention. 1 is an RF generator. 2 is a gas supplying port. As shown in drawing 1, this plasma treatment apparatus counters the electrode 4 which connects with RF generator 1 into the reactor which has the gas supplying port 2 and the gas exhaust 7, and this electrode 4, It has the electrode 3 which served as the buck of the carbon Plastic solid which is the processed material 6, the electrode 3 is connected to the ground 8, and the outlet 7 is connected to the vacuum pump. After maintaining the inside of a reactor at the vacuum of about 0.2 or less Torr, if inert gas gas is introduced and a power supply is switched on, argon and/or the nitrogen plasma 5 occur and plasma treatment of the processed material surface can be carried out.

[0016]

As for the plasma treatment activated carbon obtained by this invention, it is preferred to take out under a room temperature and to save in an inactive gas gas. The active carbon sheet by which plasma treatment was carried out is fabricated and electrode-ized preferably. The method of fabricating to an electrode can apply the usually learned method. For example, after adding the substance known as binders, such as polytetrafluoroethylene, zero to several% if needed and mixing, pressing can be put in and carried out to a metallic mold, or it can roll, and can fabricate by piercing in required shape to an electrode. A polarizable electrode is preferably built into an electric double layer capacitor, and is used as a capacitor.

[0017]

The schematic diagram of a capacitor is shown in drawing 2. The polarizable electrode in which a collecting member, and 12 and 13 consist of activated carbon of this invention 10 and 11, the separator which comprises a polypropylene nonwoven etc. 14, and 15 are lids which comprise raw materials, such as stainless steel: Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0018]**[Example]**

In this invention, electric capacity was measured by the following method. Low current charge is carried out by a square centimeter in 1mA /per electrode surface product to the attainment voltage 2.5V, and the bottom supplementary current of the 30-minute low voltage is carried out by 2.5V. It discharges by a square centimeter in 1mA /after supplementary current completion. Electric capacity was then calculated from the discharge inclination to 1.2V-1.0V. Hereafter, all parts express a weight section.

[0019]**Example 1**

Phenol resin was carbonized, activation was carried out with combustion gas, and one copy of tetrafluoroethylene (Mitsui and E. I. du Pont de Nemours Chemical Teflon 6J) was mixed and kneaded as 0.9 copy of conductive filler (the DENKI KAGAKU KOGYO electrification black), and a fluoride content binder to 8.1 copies of activated carbon ground to about 10 micrometers. Subsequently, it sheet-sized in thickness of 200 micrometers, and pierced in a circle 110 mm in diameter, and the sheet was produced.

[0020]

It adjusted so that the produced active carbon sheet might be placed on the electrode used as the buck of the plasma treatment apparatus of drawing 1 and distance with the electrode which counters might be set to 12.5 cm. Subsequently, after decompressing the inside of a reactor to 0.1Torr, argon gas was supplied by a part for 8-ml/more nearly continuously than a gas supplying port, and from the continuation power supply shown below, the gas flow rate and the presentation shown in Table 1 were chosen, the continuation power supply was considered as the output 50W at the temperature of 200 **, respectively, and plasma treatment was performed for 30 minutes.

[0021]

What cut the active carbon sheet produced by carrying out plasma treatment in a size 1 cm in diameter was used as the polarizable electrode, a nickel mesh (200 meshes) 1.2 cm in diameter was laminated as a charge collector via the conductive resin sheet of the same size as this, and it unified with heat pressing. Couple production of the above-mentioned layered product was carried out, and the nickel wire was welded to each charge collector.

[0022]

The obtained layered product was incorporated so that a polarizable electrode might counter via a polypropylene nonwoven in the cell made from polytetrafluoroethylene which has extraction of a nickel wire and a hole on the bottom at 13 mm in inside diameter. In this case, the extraction hole of the nickel wire provided in the cell bottom was closed after exposing a nickel wire from this.

[0023]

Subsequently, by supplying in a cell the solution in which tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF4) was dissolved as an electrolytic solution so that it might become the concentration of 0.8 mol/l at propylene carbonate, and filling between polarizable electrodes with an electrolytic solution, The electric double layer capacitor was produced. About the obtained electric double layer capacitor, service capacity was measured in the driver voltage region of 1.0-2.0V. The result of having changed and measured the extraction current value by the number of times of duplicate measurement is shown in Table 1.

[0024]

Comparative example 1

In Example 1, it carried out like Example 1 except having used the active carbon sheet which has not performed plasma treatment. A result is shown in Table 1.

[0025]

[Table 1]

cc. 2

繰り返し回数	実施例2 (F/g)	比較例1 (F/g)	実施例2 (F/g)		比較例1 (F/g)		実施例2 (F/g)		比較例1 (F/g)		実施例2 (F/g)		比較例1 (F/g)	
			取出電流 12.7mA/c m ²	取出電流 6.35mA/c m ²	取出電流 6.35mA/c m ²	取出電流 2.54mA/c m ²	繰り返し回数	繰り返し回数	繰り返し回数					
1	84	62	11	98	84	21	110	100	31	113	110			
2	84	65	12	99	85	22	110	100	32	114	110			
3	82	65	13	100	85	23	110	99	33	112	110			
4	82	70	14	99	82	24	109	99	34	113	110			
5	82	70	15	99	83	25	109	100	35	112	110			
6	89	72	16	99	82	26	109	99	36	112	109			
7	82	72	17	101	83	27	110	99	37	112	109			
8	82	70	18	100	83	28	109	100	38	111	109			
9	82	68	19	100	83	29	109	99	39	111	109			
10	84	70	20	100	83	30	108	98	40	110	108			

[0026]

[Effect of the Invention]

The sheet which consists of activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material by this invention can be provided with low-temperature argon and/or an active carbon sheet which carried out nitrogen plasma processing, and a manufacturing method for the same. Activated carbon can be molded into a sheet using a fluoride content binder, and an active carbon sheet can be obtained by operation simpler than fluorine-containing compound plasma treatment low-temperature argon and/or by carrying out nitrogen plasma processing. Thus, since the obtained active carbon sheet shows high electric capacity, it is used suitably for an electric double layer capacitor as a polarizable electrode.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a schematic diagram showing an example of a plasma treatment apparatus.

[Drawing 2]It is a schematic diagram showing an example of an electric double layer capacitor.

[Description of Notations]

1 RF generator

2 Gas supplying port

3 Electrode

4 Electrode

5 Plasma

6 Processed material

7 Outlet

8 Ground

10 Collecting member

11 Collecting member

12 Polarizable electrode

13 Polarizable electrode

14 Separator

15 Lid

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

They are low-temperature argon and/or the active carbon sheet which carried out nitrogen plasma processing to a sheet which consists of activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material.

[Claim 2]

The active carbon sheet according to claim 1 whose sheet which consists of activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material is a fluoride content sheet.

[Claim 3]

The active carbon sheet according to claim 2 whose content of fluoride is 0.01 to 50 weight section to activated carbon 100 weight section.

[Claim 4]

Activated carbon which obtained it by carbonizing and carrying out activation of the carbonaceous material is sheet-sized using a fluoride content binder, and it is a manufacturing method of low-temperature argon and/or an active carbon sheet which carries out nitrogen plasma processing.

[Claim 5]

A polarizable electrode using the active carbon sheet according to claim 1 to 3.

[Claim 6]

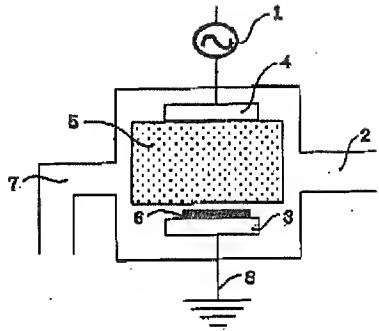
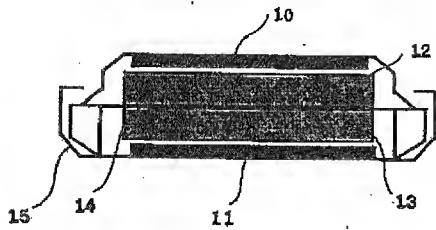
An electric double layer capacitor using the polarizable electrode according to claim 5.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2105

(P2004-2105A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.CI.⁷
C01B 31/08
H01G 9/058

F 1
C01B 31/08 Z
H01G 9/00 301A

テーマコード (参考)
4G146

書査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-159693 (P2002-159693)
(22) 出願日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(71) 出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72) 発明者 石川 正司
山口県宇部市上野中町1丁目34番404号
(72) 発明者 森田 昌行
山口県宇部市東小羽山町4丁目8番43号
(72) 発明者 須郷 望
岡山県倉敷市酒津1045番地の1 株式会社クラレ内
(72) 発明者 岩崎 秀治
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】活性炭シート及びその製造方法、並びに分極性電極及び電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】静電容量が高い電気二重層キャパシタ用の活性炭シートとその製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートに低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理した活性炭シートにより上記課題を達成することができる。かかる活性炭シートは、炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭を、好ましくはフッ素含有バインダーを用いてシート化し、低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理することによって得ることができる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートに低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理した活性炭シート。

【請求項 2】

炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートがフッ素含有シートである請求項1記載の活性炭シート。

【請求項 3】

フッ素の含有量が活性炭100重量部に対して0.01～50重量部である請求項2記載の活性炭シート。10

【請求項 4】

炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭をフッ素含有バインダーを用いてシート化し、低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理する活性炭シートの製造方法。

【請求項 5】

請求項1～3記載の活性炭シートを用いた分極性電極。

【請求項 6】

請求項5記載の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

20

本発明は、活性炭シート及びその製造方法、並びに分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。さらに詳しくは、炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートに低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理した活性炭シート及びその製造方法、並びに分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、バックアップ電源、補助電源として電気二重層キャパシタが注目を集めています。活性炭の電気二重層キャパシタの電極としての性能に着目した開発が広くなっています。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長しています。また、最近では、従来のメモリー、バックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発も行われています。30

【0003】

電気二重層キャパシタの原理は古くから知られていますが、実際にデバイスとして使用されたのは近年に至ってからです。電気二重層キャパシタの静電容量は、電気二重層の形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等によって主に支配されています。実用面では、単位体積当たりの静電容量を高め、電気二重層キャパシタの体積を小さくするために、電極自体の密度を高めることも重要です。

【0004】

従来、電気二重層キャパシタ用電極向け活性炭としては、(1)樹脂材料、椰子殻、ピッチおよび石炭などを水蒸気、ガスなどの酸性条件下で賦活した活性炭(大容量キャパシタ技術と材料、シーエムシー社刊行(1998)参照)、(2)上記(1)で適用された材料をKOHなど強酸化力を有する薬品によって賦活した活性炭(WO91/12203号公報、特開平10-199767号公報)などが使用されてきました。40

【0005】

一方、活性炭をプラズマ処理して比表面積を大きくし、高い静電容量を示す電気二重層キャパシタ用の分極性電極とすることも知られています。例えば、特開平9-22884号公報に酸素存在下にプラズマ処理する方法が開示されています。そして、特開2000-228121号公報に熱プラズマ処理する方法が開示されています。50

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

上記したプラズマ処理する方法では、いずれも漏れ電流は小さくなるものの静電容量の向上は見られないことから、本発明者らは、さらに活性炭のプラズマ処理について検討し、フッ素化合物を含むプラズマで処理した活性炭が有効であることを見出し、先に特願2002-26272として特許出願した。この活性炭は、テトラフルオロメタンなどのフッ素化合物を含有するアルゴンガスで処理されたもので高い静電容量を示し、ハイレート特性にも優れているが、含フッ素プラズマ処理は煩雑で、費用も高くなるので、さらに簡便な操作が望まれる。したがって、本発明の第1の目的は、静電容量が高い電気二重層キャパシタ用分極性電極を与えることのできる活性炭シート及び操作性に優れる製造方法を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、このような活性炭シートを用いた分極性電極であり、さらに本発明の第3の目的は、このような分極性電極を用いた電気二重層キャパシタを得ることにある。

10

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明の第1の発明は、炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートに低温アルゴンおよび/または窒素プラズマ処理した活性炭シートである。また、本発明の第2の発明は、炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭をフッ素含有バインダーを用いてシート化し、低温アルゴンおよび/または窒素プラズマ処理する活性炭シートの製造方法である。そして、本発明の第3の発明は、このような活性炭シートを用いた分極性電極であり、本発明の第4の発明は、このような分極性電極を用いた電気二重層キャパシタである。

20

【0008】**【発明の実施の形態】**

本発明に用いる活性炭の原料である炭素質材料としては、炭化、賦活などにより活性炭を生成するものであればよく、木材、鋸屑、木炭、ヤシ殻、クルミ殻などの果実殻、果実種子などの植物系、泥炭、亞炭、褐炭、青炭、無煙炭などの石炭、石油ピッチ、石炭ピッチなどのピッチ、コークス、コールタール、石油タールなどのタール、石油蒸留残などの鉱物系、木綿、レーヨンなどのセルロース系纖維などの天然素材、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリルなどの合成素材などを例示することができます。形状としては、粉末状、粒状、纖維状いずれでもよい。

30

【0009】

炭素質材料に、炭化、賦活などの処理を行うことにより活性炭が製造されるが、炭化は、炭素質材料を400℃～600℃程度に加熱乾留することによって行われる。また、賦活法としては、塩化亜鉛、磷酸、硫酸、塩化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどによる薬剤賦活、水蒸気、炭酸ガス、酸素ガス、燃焼排ガス、これらの混合ガスなどによるガス賦活が採用される。

【0010】

次いで、活性炭はシート化される。シート化する方法は、特に制限されるものでなく一般的な方法を採用することができる。例えば、活性炭、導電材およびバインダーを混練し、ロールフレスなどのアレス機を使用して、延伸することによって作製することができる。シートの厚みも特に制限されるものではないが、電気二重層キャパシタに使用する際に、電解液の含浸性等を考慮して、通常10μm～8μmの範囲である。

40

【0011】

本発明では、静電容量に影響を及ぼさない範囲で、導電性材料を活性炭に添加してシート化することも可能である。使用される導電性材料としては、ポリアニリン、ポリビロールなどの導電性樹脂、フラファイト、カーボンブラック、ケッテンブラックなどを使用することができます。使用量としては、あまり多すぎると静電容量の低下をきたすことがあり、あまり少なすぎると導電性が機能しないことがあるので、通常、活性炭100重量部に対

50

して0.01～50重量部、経済性を考慮して、0.1重量部～30重量部、より好ましくは、0.5重量部～20重量部の範囲で使用される。

【0012】

本発明の特徴は、得られた活性炭シートをアルゴンプラズマ処理または窒素プラズマ処理することにある（以下、単にプラズマ処理という）。アルゴンプラズマ処理および窒素プラズマ処理を併用してもよい。活性炭シートにかかるプラズマ処理をすることにより、静電容量を大幅に向上させることができる。プラズマ処理することによって、炭素材料の燃焼及び大幅な酸化を防止することができる。プラズマ処理する温度は、50℃～300℃の低温で実施するのが炭素材料の高温燃焼による重量減少の防止の点で好ましい。

【0013】

活性炭は、フッ素含有バインダーを使用してシートに成型し、アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理すると、含フッ素化合物プラズマ処理する方法よりも操作が簡便であり、好ましい。フッ素含有バインダーとしては、フッ素を含有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどを例示することができる。シート化する場合の使用量としては、あまり多すぎると活性炭シートの抵抗が増大する傾向があり、あまり少なすぎると、プラズマ処理による効果が低下するがあるので、活性炭100重量部に対して、0.01～50重量部とするのが好ましい。バインダーとしての効果、経済性を考慮して、0.1～30重量部とするのがより好ましく、0.5～20重量部とするのがさらに好ましい。

【0014】

プラズマ処理は、通常0.00001～1Torrの範囲、プラズマの発生効率などを考慮して、0.00002～1Torr、より好ましくは0.00005～1Torrの範囲で実施される。低温アルゴンおよび／または窒素プラズマガスは、1～1000mL／分で供給され、操作性の観点からは1～100mL／分で実施するのが好ましい。プラズマ処理における使用電源は、パルス電源、連続電源の何れを使用してもよい。この場合、出力は、パルス電源の場合、一般に1～50kW、好ましくは5～15kW程度が好適である。また、連続電源の場合は、一般に10～500W、好ましくは20～200W程度が好適である。

【0015】

本発明において、プラズマ処理は、公知のプラズマ処理装置を使用して行うことができる。図1は、本発明において好適に使用することができるプラズマ処理装置（プラズマCVD装置）の代表的な態様を示す概略図である。1は高周波電源、2はガス供給口である。図1に示すように、該プラズマ処理装置は、ガス供給口2とガス排出口7とを有する反応器内に高周波電源1に接続する電極4と該電極4に対向し、被処理物6であるカーボン成形体の支持台を兼ねた電極3とを構えており、電極3はアース8に接続され、排出口7は真空ポンプに接続されている。反応器内を0.2Torr以下程度の真空に保った後、不活性ガスガスを導入すると共に電源を入れるとアルゴンおよび／または窒素プラズマが発生し、被処理物表面をプラズマ処理することができる。

【0016】

本発明で得られたプラズマ処理活性炭は、室温下で取り出し、不活性ガス気体中で保存することが好ましい。プラズマ処理された活性炭シートは、好ましくは成形して電極化する。電極に成形する方法は、通常知られた方法を適用することが可能である。例えば、ポリ四フッ化エチレンなどバインダーとして知られた物質を必要に応じて、0～数%加えてよく混合した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延し、必要な形状に打ちぬくことで電極に成形することができる。分極性電極は、好ましくは電気二重層キャパシタに組み込まれ、キャパシタとして使用される。

【0017】

キャパシタの概略図を図2に示す。10及び11は集電部材、12及び13は本発明の活性炭からなる分極性電極、14はポリアロビレン不織布などから構成されるセパレーター、15はステンレスなどの素材で構成される蓋である。以下、実施例により本発明を具体

10

20

30

40

50

的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例】

本発明において、静電容量は次の方法により測定した。到達電圧2.5Vまで電極表面積あたり、1mA/平方センチメートルで低電流充電し、2.5Vで30分低電圧下補充電する。補充電完了後、1mA/平方センチメートルで放電する。その時1.2V~1.0Vまでの放電傾きから静電容量を求めた。以下、部は全て重量部を表す。

【0019】

実施例1

フェノール樹脂を炭化し、燃焼ガスで賦活し、10μm程度に粉碎した活性炭8.1部に、導電性フィラー（電気化学工業製電化ブラック）0.9部、フッ素含有バインダーとしてテトラフルオロエチレン（三井・デュポンケミカル製テフロン6J）1部を混合し、混練した。次いで、厚さ200μmにシート化し、直径110mmの円形に打ち抜き、シートを作製した。

【0020】

作製した活性炭シートを図1のプラズマ処理装置の支持台となる電極上に置き、対向する電極との距離が12.5cmとなるように調節した。次いで、反応器内を0.1Torrに減圧した後、アルゴンガスをガス供給口より連続的に8ml/分で供給すると共に、下記に示す連続電源より、表1に示す気体流量・組成を選択し、温度200℃でそれぞれ連続電源を出力50Wとし、30分間プラズマ処理を行った。

10

20

【0021】

プラズマ処理して得られた活性炭シートを直径1cmの大ささに切断したものと分極性電極とし、これに同じ大きさの導電性樹脂シートを介して直径1.2cmのニッケルメッシュ（200メッシュ）を集電体として積層し、熱プレスにより一体化した。上記積層体を一対作製し、それぞれの集電体にニッケルワイヤーを溶接した。

【0022】

得られた積層体を、内径18mmで、底面にニッケルワイヤーの取り出し、孔を有するポリテトラフルオロエチレン製セル内に、分極性電極がポリアロビレン不織布を介して対向するように組み込んだ。この場合、セル底面に設けたニッケルワイヤーの取り出し孔は、これよりニッケルワイヤーを露出させた後に封止した。

30

【0023】

次いで、電解質溶液として、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム（TEABF₄）をプロピレンカーボネートに0.8mol/lの濃度となるように溶解させた溶液をセル内に供給して分極性電極間を電解質溶液で満たすことにより、電気二重層キャパシタを作製した。得られた電気二重層キャパシタについて、放電容量を1.0~2.0Vの駆動電圧域で測定した。繰り返し測定の回数で、取り出し電流値を変えて測定した結果を表1に示す。

【0024】

比較例1

実施例1において、プラズマ処理を施していない活性炭シートを使用した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

40

【0025】

【表1】

繰り返し回数	実施例2		比較例1		実施例2		比較例1		実施例2		比較例1	
	(F/g)	(F/g)										
取出電流	12.7mA/cm ²	取出電流	12.7mA/cm ²	取出電流	6.35mA/cm ²	取出電流	6.35mA/cm ²	取出電流	2.54mA/cm ²	取出電流	2.54mA/cm ²	取出電流
繰り返し回数	84	62	11	98	84	21	110	100	31	113	110	110
2	84	65	12	99	85	22	110	100	32	114	110	110
3	82	65	13	100	85	23	110	99	33	112	110	110
4	82	70	14	99	82	24	109	99	34	113	110	110
5	82	70	15	99	83	25	109	100	35	112	110	110
6	89	72	16	99	82	26	109	99	36	112	109	109
7	82	72	17	101	83	27	110	99	37	112	109	109
8	82	70	18	100	83	28	109	100	38	111	109	109
9	82	68	19	100	83	29	109	99	39	111	109	109
10	84	70	20	100	83	30	108	98	40	110	108	108

【0026】

【発明の効果】

本発明により、炭素質材料を炭化し、賦活して得た活性炭からなるシートに低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理した活性炭シート及びその製造方法を提供することがで

10

20

30

40

50

する。活性炭をフッ素含有バインダーを用いてシートに成型し、低温アルゴンおよび／または窒素プラズマ処理することにより、含フッ素化合物プラズマ処理よりも簡便な操作で活性炭シートを得ることができる。このようにして得られた活性炭シートは高い静電容量を示すので、分極性電極として電気二重層キャパシタに好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

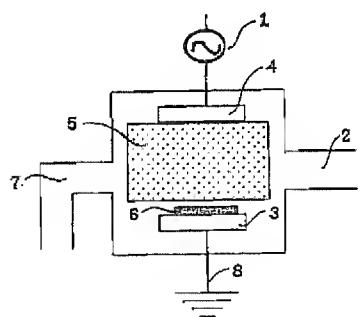
【図1】プラズマ処理装置の一例を示す概略図である。

【図2】電気二重層キャパシタの一例を示す概略図である。

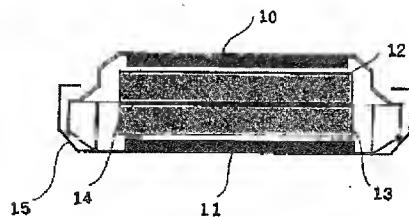
【符号の説明】

1	高周波電源	
2	ガス供給口	10
3	電極	
4	電極	
5	プラズマ	
6	被処理物	
7	排出口	
8	アース	
10	集電部材	
11	集電部材	
12	分極性電極	
13	分極性電極	20
14	セパレーター	
15	蓋	

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA06 AA15 AB05 AC27A AC27B AD21 BA01 BA11 BB10 BD04
CB10 CB16